

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- ✓ • BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-158147

(43) 公開日 平成8年(1996)6月18日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

D 0 1 F 2/02

D 0 1 D 1/02

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平6-291124

(22) 出願日 平成6年(1994)11月25日

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 畠谷 芳彦

大阪府高槻市八丁畷町11番7号 旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 斉藤 政利

大阪府高槻市八丁畷町11番7号 旭化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 セルロース繊維の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 セルロースの直接溶解能力に優れ、化学的に安定で低毒性な溶媒からなるセルロースドープによる、力学的物性に優れ、かつ耐摩耗性に優れるセルロース繊維を得るためのセルロース繊維の製造方法の提供

【構成】 セルロースと49～63重量%のロダンカルシウム塩水溶液とからなるセルロースドープを、①水およびロダンカルシウムを抽出し得る溶剤中を通過させるか、または②該セルロースドープをゲル状糸条体となした後、水およびロダンカルシウムを抽出し得る溶剤中を通過させるかして、セルロース濃度が15重量%以上の濃縮されたゲル状糸条体となしてから、セルロースの連続糸条体に成形することを特徴とするセルロース繊維の製造方法

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】セルロースと4.9～6.3重量%のロダンカルシウム塩水溶液とからなるセルロースドープを紡糸用ノズルから吐出させ、水およびロダンカルシウムを抽出し得る溶剤中を通過させ、セルロース濃度が1.5重量%以上の濃縮されたゲル状糸条体となしてから、セルロースの連続糸条体に成形することを特徴とするセルロース繊維の製造方法

【請求項2】セルロースと4.9～6.3重量%のロダンカルシウム塩水溶液とからなるセルロースドープを紡糸用ノズルから吐出させゲル状糸条体となした後、水およびロダンカルシウムを抽出し得る溶剤中を通過させ、セルロース濃度が1.5重量%以上の濃縮されたゲル状糸条体となしてから、セルロースの連続糸条体に成形することを特徴とするセルロース繊維の製造方法

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、セルロース繊維の新しい製造方法に関するものである。具体的には、セルロースの特定の溶媒を使用して、乾燥時および湿潤時の力学的物性に優れ、かつ耐摩耗性に優れるセルロース繊維を提供することにある。

## 【0002】

【従来技術】工業的に再生セルロース繊維を得る方法にはビスコース法レーヨン（ビスコース法）や銅アンモニア法レーヨン（銅安法）がある。これら従来の方法は長い年月を経て種々の改良がなされれば完成した技術となっているが、それぞれ次のような課題を抱えている。すなわち、ビスコース法では、製造原理上使用を免れない二硫化炭素や副生する硫化水素への対策を必要とし、また銅安法でも原料として使用するアンモニアという臭気性ガスへの対策を必要とすること、さらに、紡糸用ドープの調製には、ビスコース法では原料セルロースをアルカリセルロースに変性後に誘導体化して、さらに分子量調節するといった2段階あるいは3段階の工程を必要とし、また銅安法では銅安溶液の溶解力を制御するために溶媒組成や溶媒調製方法を微妙に調整する工程を付加するなど、それぞれの製法で特有のプロセスや特別なノウハウを必要とすることなどの問題をかかえている。故に、これらの技術は、ポリエステルやアクリル繊維のような合成繊維のように加熱または溶媒と共に混合するのみで比較的簡単に融液や溶液が得られる技術とはなっていない。このため、複雑で長大な溶解設備を必要とし、それに伴い設備投資や設備維持費が発生するといった特徴を有している。

【0003】一般に、湿式紡糸法で成形体を得るには、ドープの調製工程、ドープの凝固または再生、脱溶媒、乾燥等の狭義の紡糸工程、および溶媒や凝固剤等の回収をする回収工程の3つの主要な工程を必要とする。このうち、回収工程は、水のみを溶媒および凝固剤とするよ

うな特殊な場合を除くと、製法の原理上不可欠な工程である。この観点に立てば、回収工程を除く湿式紡糸法の2つの基本工程の中で、溶解工程を簡略化して、従来のセルロース繊維の工業的製造法であるビスコース法および銅安法が抱える溶解工程の複雑さを解消し得る製造方法を見出すことができるならば、極めて大きく工程を革新できることとなる。この点、近年研究開発が活発に行われているアミノキシド系セルロース溶媒は、ドープの調製時のアミノキシド水溶液の水分率の調整にやや難点があるものの、基本的にはセルロースとアミノキシド水溶液との混合物を溶解可能な温度に加熱するのみで均一溶液が得られる優れた溶媒系といえる。

【0004】しかしながら、上述の3種類のセルロース溶媒を用いて得られるセルロース繊維の性能は、ポリエステルなどの合成繊維や綿繊維と比較して乾燥時および湿潤時の力学的物性に劣り、かつ耐摩耗性、耐洗濯性のような水湿潤時の消費特性等の点で必ずしも満足できるものとは言えない。換言すると、衣料用レーヨン繊維は、耐摩耗性は極めて高いものの、乾燥および湿潤時の力学的物性に乏しく、キュブラ繊維は、乾燥および湿潤時の力学的物性は比較的高いものの、それでもまだ綿に比べると不十分であり、また耐摩耗性も不足している。さらに、ポリノジックレーヨン繊維も、力学的物性は高いが、耐摩耗性には著しく乏しい。さらにまた、アミノキシド系溶媒をセルロースの溶媒にするセルロース繊維も一部市販されているが、この繊維も力学的物性は優れているものの、耐摩耗性には極めて乏しい。この様に、乾燥および湿潤時の力学的物性に優れ、そのうえ耐摩耗性をも併せ持つ再生セルロース繊維は未だ工業的に供給されてはいないのである。繊維、とりわけ衣料用繊維が具備すべき性能は、力学的物性のみならず、摩擦に対する強さや緻密になりくさ、風合い等のいわゆる消費性能等を考慮して総合的に判断されなければならないことは言うまでもない。この中で、摩擦に対する強さ、つまり耐摩耗性は極めて重要な性能である。耐摩耗性が高ければ、後加工工程や着用時の繊維の摩擦による切断やフィブリル化が低減できるのみならず、織物を作製する場合にも原糸の均一性や強靱性が要求される経糸に使用可能であるし、織物の染色工程での摩擦による染色斑を防止できる上、何よりもセルロース繊維を外衣料用途に広範に使用できるようになる等多大な利点があるのである。前述の如く工業的に供給されているセルロース繊維の中で、耐摩耗性の尺度から十分な耐久性を有する繊維は、一部の衣料用レーヨン繊維のみである。

【0005】一方、ロダン塩（チオシアン酸塩）、特にロダンカルシウム塩（ $\text{Ca}(\text{SCN})_2$ ）がセルロースを溶解することは1900年代の初めには既に知られていた。例えば、POLYMER HANDBOOK (THIRD EDITION, SECTION V, SOLVENT FOR CELLULOSE, V/130~131) にはロダン塩系溶媒についての記述があり、これによれば1912年には

既に正式に報告されている。また、ロダンカルシウム塩を溶媒にするとセルロースの重合度 (DP) の低下が避けられない事もすでに報告されている。例えば、P. P. von Weimarn (Kolloid-Z 11, 41 (1912)) はハロゲン化リチウムおよびハロゲン化カルシウムやCa, Sr, Ba, Mnのロダン塩は、セルロースに対して極めて強い水和能力と溶解性を示すと報告している。また、H. E. Williams (J. Soc. Chem. Ind. 40, 221T (1921)) はロダンカルシウム塩水溶液にセルロースを溶解させる方法を種々検討している。さらに、H. Erbring (Kolloid-Z. 84, 25 (1938)) はロダンカルシウム塩を中心にした中性塩水溶液へのセルロースの溶解挙動、溶液粘度、溶液粘度に対する沈殿剤の効果等について詳細に検討している。さらにまた、Warwick ( "Cellulose and Cellulose Derivatives, Part IV, Chap. XIII, Sec. H" , N. M. Bikales and L. Segal ed., Wiley-Interscience, New York, N. Y., 1971, p348) によると、チオシアン酸 (ロダン) カルシウム塩水溶液以外でセルロースを溶解するものは、リチウム、マグネシウム、マンガン、セシウムのチオシアン酸塩水溶液であり、ナトリウム、カリウム、アンモニウム、亜鉛、アルミニウムのチオシアン酸塩水溶液はそれら単独ではセルロースを溶解させないとしている。しかしながら、本出願人等が検討したところでは、前記諸報告の存在に関わらず、単独でセルロースを溶解させる能力を有するのはカルシウムとナトリウム塩の水溶液のみであり、またロダンナトリウム塩水溶液は天然セルロースを直接には溶解できなかった。

【0006】また、本発明はセルロース繊維の製造方法に関するものであるが、ロダンカルシウム塩水溶液にセルロースを溶解させた溶液から、セルロース繊維を得る方法について、前掲の諸文献では記載がなきに等しい。この点米国特許第2737437号公報および第2787459号公報にはセルロースとロダンカルシウム塩水溶液の分散物から成形物を得る方法が開示されている。前記米国特許第2737437号公報が開示している製法は、セルロースを溶解させない濃度のチオシアン酸 (ロダン) カルシウム塩水溶液に0.1から100ミクロンメートルの粒子状セルロースを分散させてなるセルロース分散物を大気圧下で成形し成形物を得た後、粒子状セルロースが溶着 (coalesce) するまで大気圧下で95℃から120℃の温度で該成形物から水を蒸発させ、その後、必要により25重量%の塩化ナトリウム水溶液等の凝固浴中で凝固させ、最終的に水で洗浄することの特徴とする方法である。また、前記米国特許第2787459号公報には、少なくとも175の重合度と少なくともグルコースユニット当たり2.5の自由な水酸基を持つ水に溶解しないセルロース粒子を、40~75重量%のチオシアン酸カルシウム塩水溶液と混合してなる25℃で流動性のない均一な粒子状セルロース分散物または該粒子状セルロース分散物から得られたゲルを、85~

150℃の温度で、少なくとも10ポンド/インチ<sup>2</sup>の圧力下で成形物に成形する方法が開示されている。しかしながら、この米国特許による方法は、粒子状セルロースを分散させたチオシアン酸カルシウム塩水溶液を用いて、この分散させた溶解していないセルロースを成形物となす提案であり、本発明の対象とする溶媒に溶解させたセルロースからセルロース繊維を得る方法とは明らかにその技術思想を異にするものである。一方、D. M. MacDonald (ACS Symp. Ser. 58, 25 (1977)) は、前記米国特許に開示している技術を応用し、セルロースをロダンカルシウム塩水溶液に溶解した溶液から繊維を製造することを試みているが、極めて多孔質な脆い繊維しか得られないと報告している。即ち、この方法では、セルロースと主成分である52.5重量%の濃度のチオシアン酸カルシウム塩水溶液からなる溶液を、エクストルーダ押出機 (110℃に保温) を使用して吐き出させ、水または25重量%チオシアン酸カルシウム塩水溶液あるいは25重量%塩化ナトリウム水溶液中で凝固させて繊維を得ることを試みているのであるが、乾強度0.1-0.8g/d、乾伸度4-10%、湿強度0.1-0.3g/dの多孔質で極めて脆い繊維しか得られないと報告している。また、同様に本発明とは技術思想を異にする開示ではあるが、例えば、S. KUGA (J. Colloid and Interface Sci. 77, No. 2, 413 (1980)) および特公昭63-62252号公報を関連文献として挙げる事ができる。前者には、59重量%のチオシアン酸カルシウム塩水溶液にセルロースを1重量%の濃度で溶解し、この溶液をガラス板に流延して、冷却してゲルを作り、さらにメタノールで脱溶媒して得たゲルがフィルターや分離用カラムの充填材に適することの開示がある。また、後者には、セルロースをチオシアン酸カルシウムを主成分とするカルシウム塩水溶液に溶解させて溶液を作り、この溶液もしくはこの溶液から得られたゲル状物を分散溶媒としての有機溶媒中に分散させ、この有機溶媒により又はこれと混合し、かつカルシウム塩を溶解する溶媒により脱塩し、セルロースをゲル状に再生させて、顆粒状ないしビーズ状セルロースゲルを作る技術が開示されている。しかし、いずれにしてもこれらもまた本発明とは異なる目的を有する開示であることが明らかである。

【0007】以上から明らかなように、ロダンカルシウム塩水溶液は優れたセルロースの溶媒であるにも拘わらず、ロダンカルシウム塩水溶液をセルロースの溶媒に使用して、物理的な性能 (摩耗特性、引っ張り物性、水湿潤時の膨潤性等) に優れた繊維を得る試みは、なされたものの、優れたセルロース繊維は未だ得られていなかったものである。これは、セルロースをロダン塩水溶液に溶解して得たドープは冷却すると極めて迅速にゲル化する特性を有し、その挙動の制御が困難であったこと、および該ドープから湿式紡糸法によって繊維を得るに際して、水又は溶媒の希薄水溶液を凝固剤に用いる方法で

は、前記D. M. MacDONALDの報告あるいは本出願人等の検討結果からも明らかなように極めて脆い繊維しか得られず、この脆さを改良または回避することが極めて難しかったこと、さらには前出の POLYMER HANDBOOK に記載されているように溶解後にセルロースのDP低下が大きく、その制御が容易でなかったこと等のためであると推定される。

【0008】以上詳述したように、セルロース繊維の製造方法として、十分に満足し得る方法はまだ得られていないのである。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、以上詳述したようなセルロース繊維の従来の製造方法の有する諸問題を解決し得るような、すなわちセルロースの直接溶解能力に優れ、化学的に安定で低毒性な溶媒からなるセルロースドープによる、力学的物性に優れ、かつ耐摩耗性に優れたセルロース繊維を得るための方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を達成するために、従来公知のセルロースの種々の溶媒を用いてセルロースドープの試作を繰り返し、その溶解方法、溶解挙動、さらにはそれらのドープを用いた成形方法などについて多くの検討を加えた。その結果、本発明の課題を達成し得る特定の溶媒を選択し得て、その上それを用いたセルロースドープによる新しい成形方法を見い出すことができて本発明を完成させるに至ったのである。

【0011】すなわち本発明は、セルロースと49～63重量%のロダンカルシウム塩水溶液とからなるセルロースドープを紡糸用ノズルから吐出させ、水およびロダンカルシウムを抽出し得る溶剤中を通過させ、セルロース濃度が15重量%以上の濃縮されたゲル状糸条体となしてから、セルロースの連続糸条体に成形することを特徴とするセルロース繊維の製造方法である。また、本発明は、セルロースと49～63重量%のロダンカルシウム塩水溶液とからなるセルロースドープを紡糸用ノズルから吐出させゲル状糸条体となした後、水およびロダンカルシウムを抽出し得る溶剤中を通過させ、セルロース濃度が15重量%以上の濃縮されたゲル状糸条体となしてから、セルロースの連続糸条体に成形することを特徴とするセルロース繊維の製造方法である。

【0012】以下に本発明をさらに詳細に説明する。本発明では、濃度が49～63重量%のロダンカルシウム塩水溶液をセルロースの溶媒として用いる。本発明者等の検討結果によれば、49重量%以上のロダンカルシウム塩水溶液は天然セルロースを始めとするほとんど全ての結晶型を持つセルロースを溶解可能であり、この点からは本発明のドープを調製するに際しセルロースの種類を選ぶ必要はない。本発明におけるロダンカルシウム塩

の濃度は、49重量%以上の濃厚塩水溶液であるが、ロダンカルシウム塩濃度を高くしすぎると、セルロースの溶解能力はあるものの、溶解度が小さくなる傾向を示すようになり、セルロース濃度が低い時には均一溶液となす事ができるが、セルロース濃度が高くなると微量ではあるが未溶解セルロースがドープ中に残存するようになるため、本発明では63重量%を越える濃度のロダンカルシウム塩水溶液は溶媒として使用しない。また、49重量%未満の濃度のロダンカルシウム塩水溶液は、前述の如くセルロースを溶解する能力が著しく低いので、本発明では同様に使用しない。

【0013】本発明のセルロースドープは、溶解させるセルロースの重合度が200から1000であることが好ましく、また、セルロース濃度が2～20重量%の範囲にあることが好ましく、このようになすことでドープの曳糸性、粘性、成形性等の点で優れたセルロースドープを得ることができる。また、本発明のセルロースドープは、ドープの組成により若干異なるが、溶解可能温度(100℃)よりも低温に冷却するとゲル化する特性を持っている。このゲルは、100℃以上に加熱すると溶液に戻すことができる熱可逆性ゲルである。本発明のセルロースドープは、基本的には、セルロースと49～63重量%のロダンカルシウム塩水溶液とを約100℃以上の温度に昇温し適度に攪拌するのみで調製可能である。しかし、より溶液の均一性を向上させ、かつDP低下を防止するためには、以下の溶解方法が好ましい。即ち、不活性ガス中で、セルロースを溶解させない温度領域で約1～2時間程度前記ロダンカルシウム塩水溶液と接触(例えば、25℃では少なくとも1時間程度、以下、浸漬処理と呼ぶ)させた後、100℃から130℃まで昇温させるとセルロースを完全に溶解させ得る。この様にすると、溶解可能温度に達すると、驚くべき事に、セルロースを殆ど瞬間的にロダンカルシウム塩水溶液に溶解させ得るばかりでなく、DP低下の少ないドープを調製できる。前記浸漬処理は、単に、比較的粘度の高い溶媒をセルロース固体内部に拡散させるために必要であるばかりではなく、本発明によると、セルロースとロダン塩を溶解前に予め相互に化学的に作用させておくことが重要なのである。このような溶解方法を用いると、ロダン塩濃度が低く、加熱温度が低く加熱時間が短い等のかなり穏和な条件下でもセルロースのDP低下が殆ど認められないドープとなすことができる。ただし、意図的にDP低下を期待する場合にはこの限りではない。その場合であっても、セルロースとロダン塩自体の分解が加速される150℃を越える温度にすることは避けるべきである。本発明における好ましい溶解温度は100℃以上、140℃以下であり、時に好ましい溶解温度は110℃～130℃である。

【0014】また、ドープの調製時に、セルロースとロダンカルシウム塩水溶液との親和性や浸透性を改良する

目的で微量の界面活性剤や粘度低下剤等を使用したり、ドープのゲル化を遅延する目的で微量の他のロダン塩や中性塩を使用することも本発明では差し支えない。本発明では、このようにして得られたセルロースドープを、水およびロダンカルシウムを抽出し得る溶媒中を通過させ水およびロダンカルシウム塩を抽出し、セルロース濃度が15重量%以上の濃縮されたゲル状系条体となすことが必要である。本発明で言うゲルとは、溶質であるセルロースが溶媒であるロダンカルシウム塩水溶液を内包する集合体となり、不溶化し、セルロースドープが流動性を失った状態と定義される。セルロースドープをゲルに転移させる最も単純で簡便な方法は、セルロースドープを冷却して溶媒の溶媒和力を低下させることであり、本発明ではこのようにして得られるゲルを冷却ゲルと呼ぶことにする。ゲル転移を起こさせる別の方法は、いわゆるゲル化剤を使用する方法である。本発明のゲル化剤である水あるいはロダンカルシウムを抽出し得る溶剤は、ドープからロダンカルシウム塩および水を抽出し、セルロースを濃縮して、ドープをセルロース濃度が高いゲルに転移させる作用を有する溶剤である。本発明のセルロースドープは本発明の前記ゲル化剤を用いると殆ど瞬間的にゲルに転移させ得る。本発明においてはゲル転移に際して安定で、加熱しても再び溶液には戻らないゲルとなす。本発明によるセルロース溶液の濃縮ゲル化は、本発明におけるゲル化剤とロダンカルシウム塩水溶液との相互作用を、ロダンカルシウム塩水溶液とセルロースの相互作用に比べて大きくなるようになし、かつ、ゲル化剤の沈殿力を水などに比べて小さくなるようになすために、ドープからロダンカルシウム塩と水を選択的に抽出し得るが、セルロースを完全には固化させることなく、柔軟なセルロースのゲル状物となし得るのである。

【0015】本発明のゲル化剤としては、水およびロダンカルシウムを抽出し得る溶剤であれば無材系溶剤有材系溶剤のいずれでもよく特に制限されるものではないが、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類、酢酸メチル等のエステル類、ジメチルスルフォキシド、ジメチルアセトアミド、ジメチルフォルムアミド等を好ましく例示することができ、これらのうちでアセトン、メタノール、エタノールが本発明の課題を達成するために特に好ましく用いられる溶剤である。本発明において、水とロダンカルシウム塩をどの様な割合で抽出するのかは、用いるゲル化剤とセルロースドープを構成する各成分との親和性の違いにより抽出される程度が異なるため、実験により適宜決定すればよい。本発明におけるセルロース濃縮効果は、セルロースドープを弛緩状態で溶剤中でゲルに成形するよりも、緊張状態で成形する場合により顕著である。セルロースドープがゲル化剤と接触すると、ドープからゲルへと組成が変化するに伴い収

縮するが、少なくともこの収縮状態で弛緩しない程度の張力下でゲルを成形することが好ましい。すなわちドラフト（巻取速度／吐出線速度）が少なくとも1以上であることが本発明では好ましい。同様に、ゲル化剤をドープから得られたゲル状物を、緊張状態（定長または延伸する）で通過させることによっても濃縮効果を大きくし得る。本発明における好ましい成形法であるゲルの緊張下における成形によって、セルロースドープに張力をかけて、ドープを圧密化させると同時に、溶媒を絞り出してゲルとなし得るのである。このように、本発明によるセルロース繊維は、セルロースドープを水およびロダンカルシウムを抽出し得る溶剤中を好ましくは緊張状態で通過させて、極めて高濃度のセルロースゲルに成形し、すなわちゲル状系条体とすることにより調製できるのである。

【0016】このようにして得られる本発明のゲル状系条体は、セルロースが15重量%以上含まれている必要がある。セルロース濃度が15重量%未満の場合には、濃縮効果不足で、本発明の目的とする力学的物性および耐摩耗性に優れた繊維を得られないので、このような組成のゲル状系条体を本発明は含まない。また、既述の如く本発明のセルロースドープはセルロース濃度が2重量%以上であることが成形性等の点で好ましいが、本発明のゲル状系条体を調製する点からも2重量%以上であることが望ましい。即ち、ドープ中のセルロース濃度が2重量%よりも低い場合には、本発明のゲル化剤を用いたとしても、現実的で実用的な速度で、本発明のセルロースが15重量%以上にまで濃縮されたゲル状系条体を得ることが極めて難しいからである。

【0017】また、本発明のゲル状系条体を長時間、前記ゲル化剤中に浸漬すると、漸次該ゲル状系条体中のロダンカルシウム塩および水を減少させることができるため、最終的に溶媒が殆ど残留していない実質的にセルロース固体からなるセルロースの連続系条体にすることが可能であるが、ゲル状系条体の可塑性や延伸性を保持させるために、ゲル状系条体中のセルロース濃度を60重量%程度に留めることが好ましい。例えば、セルロース濃度が10～20重量%のセルロースドープを、本発明のゲル化剤と本発明の好ましいゲルの成形法である緊張下のゲルの成形法を組み合わせると、ゲル状系条体となした場合、極めて短時間（少なくとも1秒以内）にセルロース濃度が60重量%以上のゲル状系条体となすことができるが、上述した理由がらむしろセルロース濃度を60重量%程度もしくはそれ以下に制御する方が望ましいのである。

【0018】さらに、本発明によって得られるセルロース濃度が15重量%以上の濃縮されたゲル状系条体は、意外なことに、前記ゲル化剤を最大10重量%程度しか含んでいない。例えば、ゲル化剤にアセトンやメチルエチルケトンを使用し、本発明における好ましい成形法で

あるゲルの緊張下における成形法を組み合わせることでゲル状糸条体を調製すると、該ゲル化剤はゲル状糸条体中に極僅かの3重量%以下しか含まなくすることが可能である。ゲル化剤としてメタノール、エタノール等のアルコール類を用いても同様の結果を得ることができる。本発明の製造方法はエアーギャップ (air-gap) 法のような乾/湿式紡糸法と組み合わせると最適の結果が得られる。

【0019】次に、本発明においてセルロースドープを紡糸用ノズルから吐出させゲル状糸条体となすには、気体雰囲気中またはドープとの間で物質移動をしない液状の冷媒中でセルロースドープを冷却して冷却ゲルにすればよい。このようにして得られる冷却ゲルは熱可逆性ゲルであり、かつドープと実質的に同じ組成を持っている。本発明のセルロースドープはほぼ90℃以下に冷却すると、冷却ゲルとなせる。また、本発明のロダンカルシウム塩水溶液は-80℃でも固化しない。このためゲル化温度は、上記の90℃から-80℃まで適宜設定してよいが、ゲル化温度を40℃以下にすると極めて迅速にゲル化させ得るので、いっそう好ましい。

【0020】本発明におけるセルロースドープ間で物質移動を起こさない液状の冷媒としては、水およびロダンカルシウムを実質的に溶解しない溶剤であり、このような溶剤としては有機系溶剤と無機系溶剤がある。有機系溶剤としては、室温で液状の炭化水素類、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、あるいはベンゼン、トルエン、キシレン、等の芳香族炭化水素類や動植物油等を例示できるがこれらに限定されるものではない。同様に無機系溶剤としては、ロダンカルシウム塩水溶液やシリコンオイル等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。冷却ゲルの調製のための冷媒として、ドープを調製したのと同じロダンカルシウム濃度のロダンカルシウム塩水溶液を用いることは、溶媒回収等の点から合理的であり、特に好ましい。本発明は、このようにして得られる冷却ゲルを、引き続き、水およびロダンカルシウムを抽出し得る溶剤中を通過させることにより、セルロース濃度が15重量%以上の濃度まで濃縮されたゲル状糸条体となす発明をも含む。この場合にも、ゲル化剤中を緊張状態で通過させると、セルロースを濃縮させる効果をいっそう顕著となすことができる。

【0021】本発明によるセルロース繊維は、本発明のゲル状糸条体を完全に脱溶媒させ、乾燥させ、最終的にセルロースの連続糸条体に成形することにより調製できる。また、前記ゲル状糸条体を多量の本発明のゲル化剤でロダンカルシウム塩 (チオシアン酸根) が検出されなくなるまで洗浄し自然乾燥して得られるセルロース試料は、広角X線回折図で、結晶性のピークが全く観察されず、回折角 (2θ) 20 deg. 付近に無定型構造に由来する幅広いピークのみが観察されるため、無定型セルロー

スである。このため、本発明のゲル状糸条体を本発明のゲル化剤で脱溶媒して、そのまま乾燥した場合には、無定型セルロースからなるセルロース繊維が得られる。また、前記ゲル状糸条体を水に浸漬すると、脱溶媒と同時に結晶化が起こり、セルロースII型 (CELL-II型) の結晶型を持つ本発明のセルロース繊維が得られる。従って目的に応じて、紡糸プロセスを選定することにより、無定型またはCELL-II型さらにはCELL-III型等の結晶型を持つ繊維を調製することができる。この際、所望により乾燥前にスチーム処理等の工程を付加することもできる。

【0022】本発明に用いるセルロース原料としては、木材パルプ、コットンリントーあるいはそれらの加水分解物または爆砕物、ビスコース法または銅安法により得られた再生セルロース等が好適である。また、本発明のドープの調製方法としては既述のように、初めからセルロースとセルロースを溶解可能な濃度のロダンカルシウム塩水溶液とを混合し溶解可能温度まで加熱してドープを作る方法でもよいし、最初にセルロースを溶解させない濃度のロダンカルシウム塩水溶液とセルロースとを混合し、加熱して徐々に水を蒸発させながら所定のセルロースを溶解しうる濃度にまで溶媒を濃縮してセルロースを溶解し、最終的に均一溶液 (ドープ) とする方法でもよい。いずれにしても、本発明のドープは、セルロースとロダンカルシウム塩水溶液を混合し加熱するのみでドープを調製をできるため、溶解工程は極めて単純化し得る。また、浸漬処理後のスラリー状物あるいは均一溶液およびその中間状態にある不均一溶解物は、直ちに使用しない場合には、適当な方法 (例えば、冷却してチップ状に成形する) で貯蔵しておくことも可能である。

【0023】本発明によるセルロース繊維の製造方法によると、引張強度が2~5 g/dであり、引掛強度積が20~40 g/d・%である、力学的物性に優れたセルロース繊維を得ることができる。また、湿強度と乾強度の比 (湿/乾強度比) は0.5以上であり、かつ湿強度の絶対値も大きく、その上後述する水膨潤度も50~80%であり、市販のレーヨン、キュブラ繊維 (100~120%) に比べてかなり低く、水に対する抵抗力が極めて大きいセルロース繊維を得ることができる。さらに後述するフィブリル性の評価 (フィブリル化度) では20分間ホームミキサーで攪拌した後でも繊維表面に微細なフィブリルが発生するのみで繊維本体は完全に保存されており極めて耐摩耗性に優れている。本発明のセルロース繊維が、乾燥および湿潤時の力学的物性に優れ、かつ耐摩耗性に優れた性能を有するのは、このような特性を発揮できるセルロース固体構造となし得るゲル状構造体を経て成形するからである。

【0024】なお、本出願の明細書に開示した引張物性はJIS L 1013に準じて測定した。また、膨潤度の測定およびフィブリル性の評価は以下の方法により行った。さ



らに重合度 (DP) はHenley-Brown-Wirkstromの提案した下記粘度式を用いて、粘度法により算出した。

$$[\eta] = 3.85 \times 10^{-2} \text{ Mw}^{0.76}$$

【膨潤度】乾燥した繊維試料約 2g をイオン交換水中に 60 分間浸漬した後、付着水を濾紙でふき取り、あらかじめ 2mmφ のガラスビーズを充填した遠沈管に入れ、1000 G の遠心加速度で 10 分間遠心分離した。遠心分離後の繊維試料の重さを  $W'$  [g]、絶乾後の重さを  $W$  [g] として下式により算出した。

$$\text{膨潤度} = \{ (W' - W) / W \} \times 100 \quad (\%)$$

【フィブリル化度】繊維試料約 0.5 g を 70℃ で 3% 硫酸水溶液 300 g に 30 分間浸漬した後、イオン交換水で洗浄する。該繊維試料をイオン交換水を媒体にしてホームミキサー（消費電力 260 W、定格容量 1200 ml）中で所定時間攪拌する。フィブリル化度の判定は、顕微鏡観察で行い、全くフィブリル化しないものを 100、全部の繊維試料の元の直径が全く保存されない状態にまで破壊されたものを 0 とし、0 から 100 までの間で判定した。同試験を 3 回行いその平均値を採用した。

【0025】

【実施例】以下、実施例により本出願の発明を更に具体的に説明する。

【0026】

【実施例 1 および比較例 1】レーヨン製造用溶解グレードのアラスカバルブ (DP=985) 30 g を室温でイオン交換水 60.6 g とロダンカルシウム・4水和物 ( $\text{Ca}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) 338.0 g と混合し、窒素置換して 70℃ で 60 分間浸漬処理した後、115℃ まで昇温し 2 時間攪拌溶解してセルロース濃度が 7 重量%のセルロースドープを調製した。このドープをシリ 30 ンダーからノズルまでの間を 115℃ に保温したプランジャー型押出機能を持つ紡糸機に移送し、孔径 0.10 mmφ で孔数 15 個を有するノズルからエアーギャップ紡糸法によりギャップ長 50 mm で、約 25℃ の空气中に吐出して冷却ゲルとなした後、これを 10℃ のアセトン浴<sup>1</sup> (第 1 浴) 中に導き、同浴中をドラフト 1 で通過させ、さらに 10℃ のアセトン浴 (第 2 浴) 中で 1.5 倍延伸し、次いで室温のアセトンで洗浄し、さらにエタノールで洗浄した後、油剤を付与して、60℃ の乾熱ロールで乾燥し巻き取った。この得られた試料を試料 1 とする。この際に、第 1 浴で分取したゲル状糸条体を 130℃ に加熱しても溶解状態には戻らなかった。また、第 2 浴を通過したゲル状糸条体の組成を分析したところ、セルロース 50.7 重量%、ロダンカルシウム塩水溶液 47.1 重量%で、アセトン 2.2 重量%であった。また、第 2 浴を通過したゲル状糸条体を室温および 60℃ の水で洗浄し、油剤を付与した後、60℃ の乾熱ロールで乾燥して巻き取った。この試料を試料 2 とする。さらに、エアーギャップで吐出後、10℃ の水浴中に、ドラ 50

フト 1 で通過させ、さらに室温および 60℃ の水で洗浄した後、油剤を付与して、60℃ の乾熱ロールで乾燥し巻き取った。この試料を試料 3 とする。なお、試料 3 は、水浴を出た後には延伸することができなかった。試料 1、2、3 の性能を表 1 に示す。試料 1、2 は実施例 1 を示し、試料 3 は比較例 1 を示す。また、参考例として、市販のレーヨン、キュブラ繊維の性能を併記した。試料 1 および 2 の繊維は力学的物性（伸張、引掛け）および湿/乾強度比が高く、膨潤度が小さく、かつ耐フィブリル性が高く、優れた性能を併せ持つ事が解る。これに対し、水を凝固剤にした試料 3 は極めて脆い繊維であった。

【0027】

【実施例 2 および比較例 2】実施例 1 で用いたのと同じアラスカバルブを硫酸で加水分解したセルロース試料 (DP=550) を用いて実施例 1 と同じ方法で溶解し、セルロース濃度がそれぞれ 1, 2, 3, 5, 10, 20, 25 重量%のドープを調製した。なお、セルロース濃度が 25 重量%のドープは粘度が高すぎて曳糸性に 20 乏しく、かつ偏光顕微鏡で検鏡するとドープ中に未溶解セルロースが観察されたため紡糸を断念した。残りの 6 種類のドープを実施例 1 と同じ紡糸機に移送し、孔径 0.10 mmφ、孔数 15 個のノズルからエアーギャップ法 (ギャップ長 50 mm) でドープを吐出し、10℃ のアセトン浴 (第 1 浴) 中に導き、さらに、10℃ のアセトン浴 (第 2 浴) 中で 1.3 倍延伸し、室温および 60℃ の水で洗浄した後、油剤を付与して、100℃ の乾熱ロールで乾燥し、巻き取った。セルロース濃度が 1, 2, 3, 5, 10, 20 重量%のドープから得られた繊維をそれぞれ試料 4, 5, 6, 7, 8, 9 とする。表 2 に各試料の組成分析結果および性能を示す。試料 5, 6, 7, 8, 9 は実施例 2 を示し、試料 4 は比較例 2 を示す。ドープ中のセルロース濃度が 2 重量%に満たない試料 4 は力学的物性に劣り、かつ二次膨潤度が高く、耐フィブリル性に乏しい実用に耐えない繊維であると判断される。

【0028】

【実施例 3 および比較例 3】実施例 1 と同様のセルロース試料 (DP=550) を実施例 1 と同じ方法で溶解し、セルロース濃度がそれぞれ 1, 2, 3, 5, 10, 20 重量%のドープを調製した。この 6 種類のドープを実施例 1 と同じ紡糸機に移送し、孔径 0.10 mmφ、孔数 15 個のノズルからエアーギャップ法 (ギャップ長 50 mm) でドープを吐出し、10℃ のメタノール浴 (第 1 浴) 中に導き、さらに、10℃ のメタノール浴 (第 2 浴) 中で 1.3 倍延伸し、室温および 60℃ の水で洗浄した後、油剤を付与して、100℃ の乾熱ロールで乾燥し、巻き取った。セルロース濃度が 1, 2, 3, 5, 10, 20 重量%の繊維をそれぞれ試料 10, 11, 12, 13, 14, 15 とする。表 3 に各試料の組成分析



結果および性能を示す。試料11, 12, 13, 14, 15は実施例3を示し、試料10は比較例3を示す。

## 【0029】

【実施例4】実施例1と同じドープを、実施例1と同じ紡糸機で、孔径0.1mmφ孔数15個のノズルから、ギャップ長50mmのエアージャップで吐出し、10℃のアセトン浴（第1浴）中を通過させた後、10℃のアセトン浴（第2浴）中でそれぞれ1.0, 1.2, 1.5, 1.8倍延伸し、室温および60℃の水で洗浄し、油剤を付与した後、100℃の乾熱ロールで乾燥し、巻き取った。延伸倍率1.0, 1.2, 1.5, 1.8倍の繊維を、それぞれ試料15, 16, 2, 17とする。なお、試料15～17は実施例4であり、試料2は実施例1と同一の試料であるが、理解しやすいように表4に実施例4の評価結果と併記した。表4に各試料の組成分析結果および性能を示す。

## 【0030】

【実施例5】ノズルおよびギャップ長を実施例1と同様にしてセルロースドープを吐出し、0℃のトルエン浴（第1浴）中を通過させ、次いで20℃のアセトン浴（第2浴）中で2.5倍延伸した後、7.5重量%のアセトン水溶液中で洗浄し、さらに室温および60℃の水で洗浄し、油剤を付与した後、100℃の乾熱ロールで乾燥し、巻き取った。この繊維のアセトン浴（第2浴）で延伸後のゲル状糸条体の組成を分析した所、セルロース濃度は45.3重量%であった。得られた繊維の力学的物性は乾強度4.4g/d, 乾伸度10.8%, 湿強度\*

\*3.0g/d, 湿伸度14.7%, 湿乾強度比0.68で、二次膨潤度58%, フィブリル化度92であった。

## 【0031】

【実施例6】アラスカバルブを硫酸で加水分解して得たセルロース試料（DP=300）30gを、室温でイオン交換水35.1gおよびロダンカルシウム・4水和物184.9gと混合し、窒素置換して70℃で2時間浸漬処理した後、110℃に昇温し3時間攪拌溶解してセルロース濃度が12重量%のセルロースドープを調製した。このドープを孔径0.08mmφで孔数15個を有するノズルから25℃の空気雰囲気中にエアージャップ紡糸法（ギャップ長50mm）で吐出し、5℃のn-ヘキサン浴（第1浴）中に導き、得られた冷却ゲルの糸条体を一組のネルソンロール間で空気中で2.5倍延伸し、次いで20℃のメタノール浴（第2浴）に導き、同浴で1.3倍延伸し、さらに7.5重量%のメタノール水溶液を通過させた後、室温および60℃の水で洗浄し、油剤を付与した後、100℃の乾熱ロールで乾燥し巻き取った。この試料を試料18とする。さらに、第1浴をn-ヘキサンからシリコンオイルに置き換えた以外は試料18と全く同じ条件で紡糸して、同様にセルロース繊維を得た。この試料を試料19とする。試料18, 19を実施例6とする。これらの試料の組成分析結果および性能を表5に示す。

## 【0032】

## 【表1】

	実施例1		比較例1 参考例1 参考例2		
	試料1	試料2	試料3	レーヨン	キュブラ
単繊維度(d)	2.2	2.2	3.3	2.3	1.3
乾強度(g/d)	3.9	4.7	0.7	1.9	2.4
乾伸度(%)	14.2	10.6	8.0	17.0	12.0
湿強度(g/d)	2.5	3.3	0.2	0.8	1.6
湿伸度(%)	18.6	13.4	3.5	35.2	24.8
引掛強度(g/d)	4.1	4.3	-	1.7	4.2
引掛伸度(%)	8.2	6.8	-	11.1	6.1
湿乾強度比	0.64	0.70	0.29	0.42	0.68
膨潤度(%)	62	56	190	110	80
フィブリル化度	94	90	0	100	73
結晶型	無定型	CELL-II	CELL-II	CELL-II	CELL-II

## 【0033】

## 【表2】

	比較例 2	実施例 2				
	試料 4	試料 5	試料 6	試料 7	試料 8	試料 9
第 2 浴出のゲル状糸条体のセルロース濃度(%)	11.2	15.4	22.6	38.7	52.4	61.8
繊度(d)	1.0	1.3	1.7	1.8	1.7	1.8
乾強度(g/d)	1.3	2.0	2.4	4.2	4.5	4.9
乾伸度(%)	7.7	10.6	14.7	15.1	16.3	10.2
湿強度(g/d)	0.5	1.0	1.4	2.6	3.2	3.4
湿伸度(%)	10.1	15.7	17.8	18.8	19.0	15.7
湿乾強度比	0.38	0.5	0.58	0.62	0.71	0.69
二次膨潤度(%)	115	86	81	63	58	58
フィブリル化度	43	85	86	90	94	92

【0034】

\* \* 【表 3】

	比較例 3	実施例 3				
	試料 10	試料 11	試料 12	試料 13	試料 14	試料 15
第 2 浴出のゲル状糸条体のセルロース濃度(%)	10.8	15.1	20.8	33.8	50.1	58.3
繊度(d)	1.0	1.3	1.7	1.8	1.7	1.7
乾強度(g/d)	1.3	1.9	2.3	3.9	4.3	4.7
乾伸度(%)	7.9	10.1	13.6	15.3	17.8	9.8
湿強度(g/d)	0.5	0.9	1.3	2.4	3.0	3.3
湿伸度(%)	11.8	12.6	17.0	18.7	19.3	14.3
湿乾強度比	0.38	0.48	0.57	0.62	0.70	0.70
二次膨潤度(%)	113	84	79	67	61	58
フィブリル化度	43	85	88	91	94	91

【0035】

【表 4】

	実施例 4			
	試料 1 6	試料 1 7	試料 2	試料 1 8
第 2 浴出のゲル状系状体のセルロース濃度(%)	42.3	46.6	50.7	60.9
繊維度(d)	2.1	2.1	2.2	2.2
乾強度(g/d)	3.5	4.3	4.7	4.9
乾伸度(%)	16.2	13.6	10.6	9.7
湿強度(g/d)	2.2	2.7	3.3	3.5
湿伸度(%)	21.2	18.9	13.4	12.1
湿乾強度比	0.63	0.63	0.70	0.71
二次膨潤度(%)	64	60	56	55
フィブリル化度	94	94	90	90

【0036】

\* \* 【表 5】

	実施例 6	
	試料 1 9	試料 2 0
第 2 浴出のゲル状系状体のセルロース濃度(%)	56.6	57.3
繊維度(d)	1.4	1.4
乾強度(g/d)	3.5	3.4
乾伸度(%)	13.5	13.6
湿強度(g/d)	2.3	2.2
湿伸度(%)	19.6	18.7
湿乾強度比	0.66	0.65
二次膨潤度(%)	65	62
フィブリル化度	90	90

【0037】

【発明の効果】本発明は、セルロースの直接溶解能力に優れ、かつ安定で低毒性な溶媒を用いる極めて単純なプロセスでドープを調製することが可能なセルロース繊維の製造方法である。本発明の製造方法によると、これまでに試みられたロダンカルシウム塩水溶液を溶媒にした

セルロース繊維の製造方法では達成できなかった、実用性に著しく優れる性能を有する繊維すなわち、乾燥および湿潤時の力学的物性に優れ、かつ耐摩耗性に優れた性能を併せ持つ、総合的性能に優れるセルロース繊維を提供することができる。